

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
18. März 2004 (18.03.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/022837 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: D06L 3/12,
D01F 1/04, C08K 5/00, C09B 67/00, B01J 2/22

(DE). MURA, Jean-luc [FR/FR]; 3, impasse de la Biche,
68170 Rixheim (FR).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/008855

(74) Anwalt: HUETTER, Klaus; Clariant Service GmbH, Am
Unisys-Park 1, 65843 Sulzbach (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:

8. August 2003 (08.08.2003)

(81) Bestimmungsstaaten (national): BR, CN, JP, MX, US.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,
BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR,
HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 37 186.5 14. August 2002 (14.08.2002) DE

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht
— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): CLARIANT GMBH [DE/DE]; Brüningstrasse 50,
65929 Frankfurt am Main (DE).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MARTINI, Thomas
[DE/DE]; Odenwaldstrasse 5, 65779 Kelkheim-Fischbach

(54) Title: METHOD FOR BRIGHTENING SYNTHETIC FIBRES AND PLASTICS WITH GRANULATED OPTICAL
BRIGHTERS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUM AUFHELLEN SYNTHETISCHER FASERN UND KUNSTSTOFFE MIT GRANULIER-
TEN OPTISCHEN AUFHELLERN

(57) Abstract: The invention relates to a method for brightening synthetic fibres and plastics. According to said inventive method, a
granulated optical brightener is incorporated into the synthetic fibres or plastics, wherein the granulated optical brightener is obtained
by means of compacting an optical brightener into a powder form in a pressure compacting machine at a pressure of between 3 - 50
kNewton/cm of tubular length and subsequently comminuting the obtained compact.

(57) Zusammenfassung: Ein Verfahren zum Aufhellen von synthetischen Fasern und Kunststoffen wurde gefunden. Dieses Verfah-
ren besteht darin, dass man einen granulierten optischen Aufheller in die synthetischen Fasern oder Kunststoffe einarbeitet, wobei
der granuliert optische Aufheller erhalten wird durch Kompaktierung eines optischen Aufhellers in Pulverform in einer Druck-
kompaktierungsmaschine unter einem Druck von 3 bis 50 kNewton/cm Rohrlänge und anschließende Zerkleinerung des erhaltenen
Kompakts.

WO 2004/022837 A1

Beschreibung

Verfahren zum Aufhellen synthetischer Fasern und Kunststoffe mit granulierten optischen Aufhellern

5

Granulierte, nicht staubende und rieselfähige nichtionische optische Aufheller für Kunststoffe sind in DE 101 14 696.5-44 beschrieben. Dabei wird die Granulatform des Aufhellers durch eine Belegung des Aufhellerpulvers mit wachsartigen Stoffen erzielt.

10

DE 26 56 406 beschreibt die Herstellung von staubarmen, bevorzugt wasserlöslichen optischen Aufhellern durch Zugabe von Staubbindemittel, wobei nichtstaubende Mischungen entstehen. DE 39 10 275 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Farbstoffpellets, wobei das Farbstoffpulver mit einem

15

Wassergehalt von 10 bis 15 Gew.-% einer Strangpressagglomeration unterworfen wird. Auch gemäß US 3,583,877 muss bei der Herstellung von basischen Farbstoffgranulaten ein Lösemittel zusammen mit einem unlöslichen Additiv, beispielsweise ein Wachs, hinzugegeben werden. Ebenso muss bei den in EP 264 049, EP 115 634 oder EP 612 557 beschriebenen Verfahren in Gegenwart von Hilfsstoffen gearbeitet werden. WO 99/05226 beschreibt die Granulierung von wasserlöslichen Farbstoffen oder optischen Aufhellern in Gegenwart eines Extenders oder anderen Additiven.

20

Auf diese Art und Weise hergestellte Granulate können jedoch bei der Spinnfaseraufhellung von PES oder PA nicht unbedenklich verwendet werden, da die anhaftenden Additive zu Problemen beim Verspinnen der Fäden führen oder die Laufeigenschaften des versponnenen Fadens beeinträchtigen werden können. Auch bei der Recyclisierung von Ethylenglycol kann es zu unerwünschten Nebeneffekten kommen, so z.B. wenn wachsartige Substanzen aufräumen und die Qualität des Ethylenglykols beeinträchtigen. Darüber hinaus kann es bei der hohen Temperaturbelastung während der Faserherstellung oder Verspinnung zu Vergilbungserscheinungen der Faser mit reduzierten Weißeffekten kommen.

30

- Aus diesen Gründen wurden bisher bei der Faseraufhellung von PET und PA während der Faserproduktion nur Pulverprodukte eingesetzt, welche jedoch nicht fließfähig sind und beim Chargieren zur Staubbildung neigen. Die damit verbundenen ökologischen und toxikologischen Nachteile solcher Stäube sind
- 5 bekannt. Auch kann es beim Dosieren solcher Pulver zu Klumpenbildung und Anbacken an den Gefäßwandungen kommen. Für Dosieranlagen sind Granulate oder Pellets besser geeignet, da sie ein gutes Fließverhalten aufweisen. In der Praxis kennt man die Dosierung mittels Masterbatch, wobei der optische Aufheller im Polyester oder Kunststoff in hohen Konzentrationen (bis zu 30 %) verteilt ist.
- 10 Die Herstellung solcher Masterbatche ist jedoch sehr kostenaufwendig und ist ebenfalls mit den oben erwähnte öko-toxikologischen Problemen behaftet. Außerdem soll sich ein Aufhellergranulat in Ethylenglycol gut redispergieren, wenn anlagebedingt der Einsatz einer Ethylenglykol/Aufhellerdispersion gefordert wird.
- 15 Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass man synthetische Fasern und Kunststoffe mit Hilfe von granulierten optischen Aufhellern aufhellen kann, die erhalten werden indem man ein Aufhellerpulver unter erhöhtem Druck verpresst und anschließend zerkleinert.
- 20 Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zum Aufhellen von synthetischen Fasern und Kunststoffen, das darin besteht, dass man einen granulierten optischen Aufheller in die synthetischen Fasern oder Kunststoffe einarbeitet, wobei der granuliert optische Aufheller erhalten wird durch Kompaktierung eines optischen Aufhellers in Pulverform in einer Druckkompaktierungsmaschine unter
- 25 einem Druck von 3 bis 50 kNewton/cm Rohrlänge und anschließende Zerkleinerung des erhaltenen Kompaktats.

Die Herstellung der granulierten optischen Aufheller erfolgt durch Kompaktierung in herkömmlichen Druckkompaktierungsmaschinen zwischen Walzen oder

30 anderen Pressaggregaten wie z.B. Strangpressaggregaten vorzugsweise bei den sich unter den Druckbedingungen einstellenden Temperaturen und unter einem Druck von 5 bis 50, vorzugsweise 10 bis 35 kNewton/cm Rohrlänge. Die dabei entstehenden Platten oder Strängen werden anschließend durch eine

Zerkleinerungsvorrichtung auf eine gewünschte Größe gebracht. Im Falle einer Kompaktierung mittels Druckwalzen wird der optische Aufheller über Schnecken auf die Walzen befördert, so dass eine Vorkompaktierung in der Schnecke erfolgt und die Endkompaktierung zwischen den Druckwalzen durchgeführt wird. Die

5 Kompaktierungstemperatur wird ohne äußere Temperaturzuführung erreicht und kann zwischen 15 und 60°C liegen, vorzugsweise zwischen 20 und 40°C. Je nach Bedarf kann die Kompaktierung unter Stickstoff oder Vakuum mit oder ohne Rollenkühlung durchgeführt werden. Die durch die Kompaktierung erhaltenen Stränge, Schnecken oder Platten werden nach üblichen Verfahren auf die

10 gewünschte Größe zerkleinert und die erhaltenen Granulate von Über- oder Untergrößen durch einen Siebprozess mit 2 oder mehr Sieben befreit. Die bevorzugten kompaktierten Granulate weisen einen Durchmesser von vorzugsweise 0,3 - 3 mm auf. Aber auch Granulate mit kleinerem oder größerem Durchmesser können in ihren Eigenschaften den gewünschten Anforderungen

15 entsprechen. Die abgesiebten Über- oder Untergrößen werden dem Granulierungsprozess erneut zugegeben.

Die kompaktierende Granulierung kann mit handelsüblichen Granuliermaschinen durchgeführt werden (z.B. Kompaktor Baureihe K von BEPEX GmbH in Leingarten

20 oder Granulator WP 50/75, WP 17V Pharma oder WP 50/250 von Alexanderwerk AG in Remscheid).

Die so erhaltenen Granulate zeichnen sich durch ein staubfreies Verhalten aus, sind gut rieselfähig und stabil auch während längerer Transportzeiten. Ferner

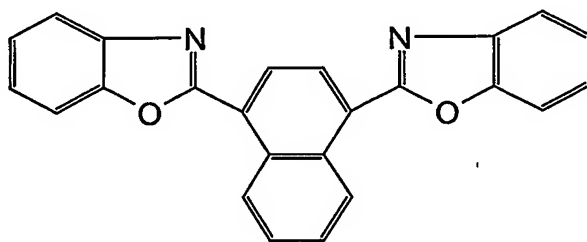
25 neigen die erfindungsgemäßen Granulate beim Dosieren nicht zu Verbackungen und Verklumpungen was den Verarbeitungsprozess deutlich erleichtert. Darüber hinaus zeigte sich, dass die erfindungsgemäßen Granulate durch Einrühren in z.B. Ethylenglykol wieder gut redispergierbar sind. Diese Dispersionen sind gut pumpbar und können so während der Polyesterfaserherstellung zudosiert werden.

30

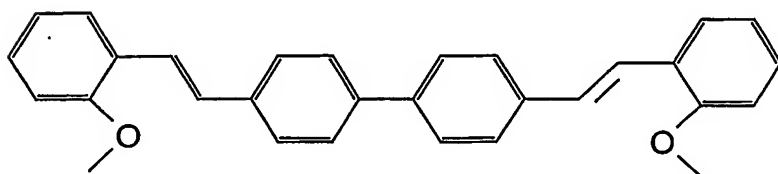
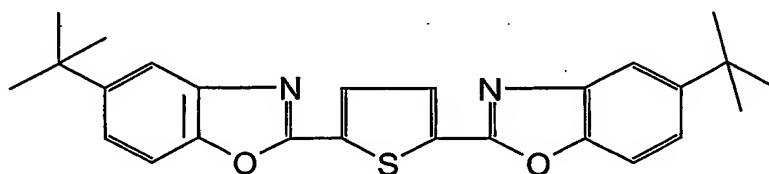
Erfindungsgemäß können nach diesem Verfahren alle nichtionischen optischen Aufheller granuliert werden. Diese Granulate werden zum Aufhellen von vollsynthetischen organischen Polymeren (Kunststoffe und Kunstfasern)

- verwendet. Die optischen Aufheller sind unabhängig von der chemischen Struktur, dadurch gekennzeichnet, dass sie im Bereich von 260 bis 400 nm absorbieren und im sichtbaren Spektrum von 400 bis 450 nm emittieren. Bevorzugte optische Aufheller sind solche aus der Gruppe der Benzoxazole, Thiophene, Stilbene oder
- 5 Pyrazoline und Coumarine. Besonders bevorzugte optische Aufheller werden durch die Formeln 1 bis 5 wiedergegeben:

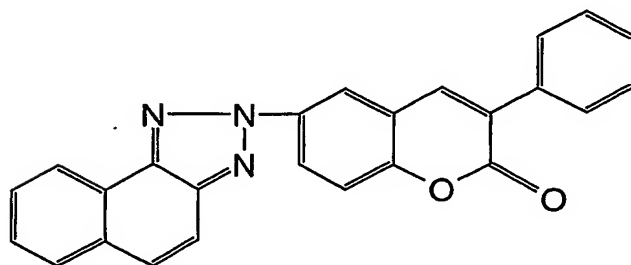
R = H und/oder CH₃

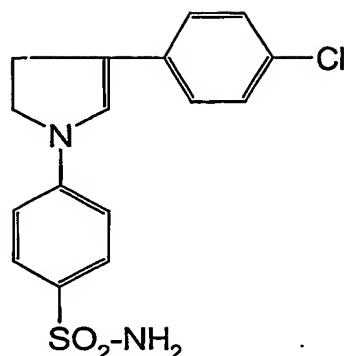


10



15





(5)

- Die Mengen an optischen Aufhellern, bezogen auf den aufzuhellenden Kunststoff, betragen normalerweise zwischen 1 und 1.000 ppm, abhängig vom Kunststoff oder der Kunstfaser und dem zu erzielendem Weißgrad. Höhere Mengen sind im Einzelfall möglich. Bei der Herstellung von Vorabkonzentraten können auch Mengen von 0,1 - 30 %, bezogen auf das Gesamtgewicht des Kunststoffes oder der Kunstfaser, eingesetzt werden. Die optischen Aufheller können einzeln oder in Mischung zur Anwendung gelangen. Dabei können sich auch synergistische Effekte ergeben. Auch können die optischen Aufheller gemeinsam mit Nuancierfarbstoffen granuliert werden. Selbstverständlich können auch Abmischungen von Aufhellergranulaten mit Additiven, die bei der Einarbeitung oder Weiterverarbeitung des Kunststoffes oder der Faser nicht stören, z.B. Abmischungen mit Faser- oder Kunststoffschuttmitteln, granuliert werden. Die Granulate können zum Aufhellen von hochmolekularen organischen Materialien eingesetzt werden. Diese können natürlicher oder synthetischer Herkunft sein. Es kann sich z.B. um Naturharze, trocknende Öle oder Kautschuk oder um abgewandelte Naturstoffe handeln, wie z.B. Chlorkautschuk, Zellulosederivate. Bevorzugt dienen die erfindungsgemäßen Granulate zum Aufhellen von Polymeren, die durch Polymerisation, Polykondensation oder Polyaddition hergestellt sind. Aus der Klasse, der durch Polymerisation hergestellten Kunststoffe, seien besonders folgende genannt: Polyolefine wie z.B. Polyethylen, Polypropylen, Polyisobutylen, substituierte Polyolefine wie z.B. Polystyrol, Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid, Polyvinylacetale, Polyacrylnitril, Polyacrylsäure und Polymethacrylsäure bzw. deren Ester, oder Polybutadiene

- sowie Copolymerisate davon. Aus der Klasse, der durch Polyaddition und Polykondensation hergestellten Kunststoffe, seien genannt: Polyester, Polyamide, Polyimide, Polycarbonate, Polyurethane, Polyether, Polyacetale sowie Kondensationsprodukte von Formaldehyd mit Phenolen oder Harnstoff,
- 5 Thioharnstoff, oder Melamin.

- Das genannte hochmolekulare Material kann einzeln oder in Mischung in Form von Kunststoffmassen oder Schmelzen vorliegen. Man kann aber auch das erfindungsgemäße Granulat den jeweils zugrunde liegenden Monomeren
- 10 zugeben und anschließend die Polymerisation durchführen. Besonders bevorzugt eignen sich die erfindungsgemäßen Granulate zum Aufhellen von Polyester.

- Bei der Polyesterfaseraufhellung kann der optische Aufheller bei der Um- oder Veresterung, während der Polykondensation oder vor dem Verspinnen zudosiert
- 15 werden. Die Dosierung des Aufhellers erfolgt beispielsweise in ethylenglykolischer Dispersion oder als Pulver oder als Masterbatch. Wird z.B. der optische Aufheller kurz vor dem Verspinnen über eine Dosiereinrichtung (hopper) dem mit den getrockneten PET Pellets versehenen Mischaggregat zugegeben, so kann es der Dosierung von Pulver im hopper (z.B. Tamaki Blender Model 80 D-LC-7K) zu
- 20 Blockierungen kommen was zur Unterbrechung des Dosiervorganges führt. Dieses Problem lässt sich durch die Verwendung von Pellets oder Granulaten vermeiden. Soll der optische Aufheller in einer ethylenglykolischer Dispersion in die Veresterung, Umesterung oder in die Polykondensation zugegeben werden, lassen sich die Aufhellergranulate durch Umrühren z.B. in einer 15 %igen
- 25 Aufhellereinstellung gut redispergieren.

Beispiel 1

- 100 Teile eines Aufhellers der Formel 1 in Pulverform wurden in einer Kompaktier/Granuliermaschine WP 50/75 (Rollenlänge 75 mm,
- 30 Rollendurchmesser 152 mm) bei einem Rollendruck von 16 kNewton/cmRL und einer Drehgeschwindigkeit von 8 UpM gepresst. Man erhielt einen 2 mm dicken Pressling, welcher granuliert wurde und zu Pellets mit einem Durchmesser von

0,6 - 2 mm führt. Der Rollendurchsatz betrug 31 kg/h, der Ausstoß an Produkt mit 0,6 - 2 mm Durchmesser nach Siebung betrug 85 %. Ca. 4,6 kg wurden der Kompaktierung wieder zugeführt. Das erhaltene Granulat ist gut rieselfähig und staubfrei. Das Staubverhalten des Granulates wurde mit Hilfe eines

- 5 Sedimentationsstaubmessgerätes fotometrisch ermittelt. Die Staubzahl betrug 1. Die dem Granulat zugrunde liegende pulverförmige Substanz des Aufhellers der Formel 1 besitzt eine Staubzahl von 13. (1 = nicht staubend, 16 = stark staubend) Darüber hinaus lässt sich das Granulat in Ethylenglykol durch einfaches Rühren gut redispergieren.

10

Beispiel 2

1.000 g Dimethylterephthalat (DMT)

720 g Ethylenglykol

0,23 g Mangan(II)acetat

wurden in einen 2 l Kolben, ausgerüstet mit einem VA-Rührer, einer 20 cm Füllkörperkolonne und einem Kühlersystem, eingetragen. Das Heizbad wurde auf

15 160°C erhitzt, nach dem Schmelzen des DMT wurde der Rührer gestartet und die Apparatur mit einem N₂-Strom gespült.

20

Nach dem Beginn der Abdestillation des Methanols wurde die Temperatur alle 15 Minuten um je 10°C bis auf 230 - 235°C gesteigert und auf diesem Niveau gehalten, bis alles Methanol abdestilliert war.

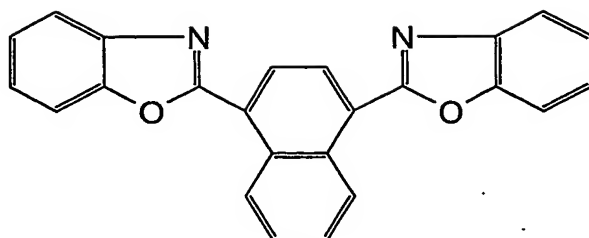
Anschließend wurden

0,3 g Sb₂O₃

0,09 g H₃PO₃

4,0 g TiO₂ (A-Type)

und 0,1 g des granulierten Aufhellers der Formel:



(1)

dispergiert in Ethylenglykol in den 2 l Kolben hineingegeben, der mit einem Kondensator für die Glykoldestillation und mit einer Vakuumpumpe versehen war.

- 5 Die Dispergierung erhielt man durch Umrühren der Mischung bei Raumtemperatur während 15 Minuten. Die Badtemperatur wurde auf 250°C erhöht und der Kolben mit reinem Stickstoff gespült. Sobald die Viskosität des Kolbeninhaltes es erlaubte, wurde mit dem Rühren begonnen.

- 10 Nach dem vollständigen Aufschmelzen des Umesterungsproduktes wurde der N₂-Strom unterbrochen und folgendes Polykondensationsprogramm begonnen.

15 min bei 790 mbar

15 min bei 520 mbar

- 15 15 min bei 250 mbar

15 min bei 130 mbar

15 min bei 55 mbar

15 min bei 12 mbar

- 20 Dieser Vorgang wurde durch Temperaturerhöhung auf 250 - 270°C unter einem Vakuum von mind. 0,013 mbar ergänzt, wobei die Rührergeschwindigkeit mit 180 U/min konstant gehalten wurde. Nachdem die gewünschte Viskosität erreicht war, wurde das Heizsystem entfernt und der Kolben, welcher beim Abkühlen gesprengt wurde, dementsprechend geschützt.

25

Die Polyestermasse wurde hydraulisch gebrochen und nach CO₂-Kühlung gemahlen. Das Material wurde 5 h bei 120°C getrocknet und versponnen. Man erhielt eine homogen aufgehellte Faser mit ausgezeichneten Weißeffekten.

Beispiel 3

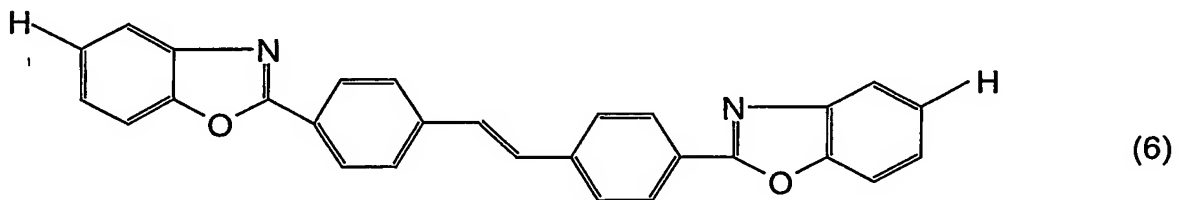
Es wurde wie bei Beispiel 2 gearbeitet. An Stelle des granulierten optischen Aufhellers der Formel 1 wurde jedoch eine herkömmliche Pulversion verwendet. Beim Öffnen des Vorratsgefäßes und bei der Entnahme des Aufhellers kam es zur unerwünschten Staubbildung. Die Weißeffekte sind identisch mit denjenigen von Beispiel 1.

Beispiel 4

Es wurde wie bei Beispiel 2 gearbeitet. Der granuliert optische Aufheller der Formel 1 wurde jedoch problemlos ohne Staubbildung zusammen mit dem Ethylenglykol der Umesterung zugegeben. Es wurden gleichmäßig aufgehellte Fasern erhalten, welche beweisen, dass auch hier eine homogene Verteilung des Granulates erfolgt.

Beispiel 5

Es wurde wie bei Beispiel 2 gearbeitet. Als Aufheller wurde jedoch ein Granulat des Aufhellers der Formel 6 eingesetzt. Die Dosierung erfolgte ohne Staubbildung und es wurden homogene Aufhelleffekte erhalten.



Patentansprüche

1. Verfahren zum Aufhellen von synthetischen Fasern und Kunststoffen, dadurch gekennzeichnet, dass man einen granulierten optischen Aufheller in die synthetischen Fasern oder Kunststoffe einarbeitet, wobei der granuliert optische Aufheller erhalten wird durch Kompaktierung eines optischen Aufhellers in Pulverform in einer Druckkompaktierungsmaschine unter einem Druck von 3 bis 50 kNewton/cm Rohrlänge und anschließende Zerkleinerung des erhaltenen Kompaktats.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man einen optischen Aufheller in granulierter Form einarbeitet, der im Bereich von 260 bis 400 nm absorbiert und im sichtbaren Spektrum bei 400 bis 450 emmitiert.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man den granulierten optischen Aufheller den Monomeren, welche den synthetischen Fasern oder Kunststoffen zu Grunde liegen, zugibt und anschließend die Polymerisation durchführt.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man einen granulierten optischen Aufheller einsetzt, der einen Nuancierfarbstoff enthält.
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man granuliert optische Aufheller einsetzt, die aus einer Mischung mehrerer optischer Aufheller bestehen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 03/08855

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 D06L3/12 D01F1/04 C08K5/00 C09B67/00 B01J2/22

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 D06L D01F C08K C09B B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 00 77291 A (CLARIANT GMBH) 21 December 2000 (2000-12-21) example 2	1-5
Y	WO 99 05226 A (GRIMM ROLAND ;CLARIANT FINANCE BVI LTD (CH); CLARIANT INT LTD (CH)) 4 February 1999 (1999-02-04) cited in the application page 3, line 27 -page 4, line 11 page 11, line 29 -page 13, line 18	1-5
A	US 3 034 848 A (KING WILLIAM J) 15 May 1962 (1962-05-15) examples	1-5
A	DE 23 06 612 A (BAYER AG) 22 August 1974 (1974-08-22) examples	1-5

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 December 2003

Date of mailing of the international search report

05/01/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Fiocco, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/08855

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0077291	A	21-12-2000	DE 19926356 A1 14-12-2000
			DE 10005016 A1 09-08-2001
			BR 0011730 A 26-03-2002
			WO 0077291 A1 21-12-2000
			EP 1192310 A1 03-04-2002
WO 9905226	A	04-02-1999	AT 219126 T 15-06-2002
			BR 9811800 A 19-09-2000
			CN 1120863 B 10-09-2003
			DE 69806015 D1 18-07-2002
			DE 69806015 T2 19-12-2002
			EP 1002022 A1 24-05-2000
			ES 2178229 T3 16-12-2002
			WO 9905226 A1 04-02-1999
			JP 2001511464 T 14-08-2001
			PT 1002022 T 31-10-2002
US 3034848	A	15-05-1962	NONE
DE 2306612	A	22-08-1974	DE 2306612 A1 22-08-1974
			BE 810772 A1 08-08-1974
			CH 590363 B5 15-08-1977
			CH 181074 A 31-01-1977
			FR 2217391 A1 06-09-1974
			GB 1411069 A 22-10-1975
			IT 1007293 B 30-10-1976
			JP 49112925 A 28-10-1974
			NL 7401697 A 13-08-1974
			US 3958929 A 25-05-1976

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationaler Aktenzeichen
PCT/EP 03/08855

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 D06L3/12 D01F1/04 C08K5/00 C09B67/00 B01J2/22

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 D06L D01F C08K C09B B01J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	WO 00 77291 A (CLARIANT GMBH) 21. Dezember 2000 (2000-12-21) Beispiel 2	1-5
Y	WO 99 05226 A (GRIMM ROLAND ; CLARIANT FINANCE BVI LTD (CH); CLARIANT INT LTD (CH)) 4. Februar 1999 (1999-02-04) in der Anmeldung erwähnt Seite 3, Zeile 27 -Seite 4, Zeile 11 Seite 11, Zeile 29 -Seite 13, Zeile 18	1-5
A	US 3 034 848 A (KING WILLIAM J) 15. Mai 1962 (1962-05-15) Beispiele	1-5
A	DE 23 06 612 A (BAYER AG) 22. August 1974 (1974-08-22) Beispiele	1-5

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

19. Dezember 2003

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

05/01/2004

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Fiocco, M

INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationale Patentzeichen

PCT/EP 03/08855

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 0077291	A	21-12-2000	DE 19926356 A1 14-12-2000
			DE 10005016 A1 09-08-2001
			BR 0011730 A 26-03-2002
			WO 0077291 A1 21-12-2000
			EP 1192310 A1 03-04-2002
WO 9905226	A	04-02-1999	AT 219126 T 15-06-2002
			BR 9811800 A 19-09-2000
			CN 1120863 B 10-09-2003
			DE 69806015 D1 18-07-2002
			DE 69806015 T2 19-12-2002
			EP 1002022 A1 24-05-2000
			ES 2178229 T3 16-12-2002
			WO 9905226 A1 04-02-1999
			JP 2001511464 T 14-08-2001
			PT 1002022 T 31-10-2002
US 3034848	A	15-05-1962	KEINE
DE 2306612	A	22-08-1974	DE 2306612 A1 22-08-1974
			BE 810772 A1 08-08-1974
			CH 590363 B5 15-08-1977
			CH 181074 A 31-01-1977
			FR 2217391 A1 06-09-1974
			GB 1411069 A 22-10-1975
			IT 1007293 B 30-10-1976
			JP 49112925 A 28-10-1974
			NL 7401697 A 13-08-1974
			US 3958929 A 25-05-1976